

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0613444-0 A2**

(22) Data de Depósito: 14/07/2006
(43) Data da Publicação: 06/11/2012
(RPI 2183)



(51) *Int.Cl.:*
C08L 63/00
C08L 53/00

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE RESINA EPÓXI,
MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO
DE RESINA EPÓXI E USO DE UMA RESINA EPÓXI

(30) Prioridade Unionista: 15/07/2005 EP 05106516.7

(73) Titular(es): HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS
(SWITZERLAND) GmbH

(72) Inventor(es): CELINE MEUNIER, CHANTAL HUBSCHMID,
ULRICH WEIDMANN

(74) Procurador(es): MOMSEN, LEONARDOS & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006064283 de
14/07/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/009957 de
25/01/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE RESINA EPÓXI, MÉTODO DE
PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE RESINA EPÓXI E USO
DE UMA RESINA EPÓXI. A presente invenção se refere relaciona a
composições de resina epóxi compreendendo uma resina epóxi, um
copolímero em bloco que tem pelo menos um bloco
predominantemente composto de unidades de metacrilato de metila ou
um componente de núcleo e casca e um endurecedor do tipo de
polioxiálquilenamina. Os materiais epóxi curados a partir destas
composições têm alta resistência ao impacto.

“COMPOSIÇÃO DE RESINA EPÓXI, MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE RESINA EPÓXI E USO DE UMA RESINA EPÓXI”

CAMPO TÉCNICO

5 Esta invenção diz respeito às composições de resina epóxi com resistência a tenacidade melhorada. As composições de resina epóxi apresentam numerosas propriedades vantajosas que as permitem de serem usadas como adesivos cascais ou como uma matriz para materiais compósitos ou em aplicações para a proteção de componentes eletrônicos. As
10 composições da invenção compreendem uma resina epóxi, um componente modificador do impacto, especialmente um copolímero, e um endurecedor. Estas composições podem ser fabricadas pela dissolução do copolímero na resina epóxi, seguido pela adição do endurecedor e reticulação sob condições quentes.

15 FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

 Os materiais de epóxi possuem uma densidade de reticulação elevada, que os mune com uma temperatura de transição vítrea Tg elevada, que confere excelentes propriedades termomecânicas no material. Quanto mais elevada a densidade de reticulação, tanto mais elevada a Tg do material
20 e conseqüentemente tanto melhor as propriedades termomecânicas: tanto mais elevado o limite de temperatura operacional do material. Não obstante, as propriedades de resistência a impacto dos materiais de epóxi são insuficientes para numerosas aplicações. Numerosas soluções têm sido desenvolvidas para tentar responder a este problema. Ao mesmo tempo, embora todos os
25 materiais de epóxi sejam difíceis para fortalecer com referência aos impactos, os materiais de epóxi com valores de Tg elevados são os mais difíceis.

 O pedido de patente 2003/0187138 descreve um temperador para as resinas de termocura que compreende um polímero de tritioarbonato.

 A patente EP 0 659 833 descreve uma composição com base

nas resinas epóxi, modificador de impacto e uma mistura de endurecedores de amina sendo formada de diciandiamida, amina cicloalifática e polioxialquilenamina.

5 A Patente U.S. 486256 descreve uma composição de duas partes compreendendo uma resina epóxi, um prolongador de cadeia, um catalisador de base e um temperador polimérico, especialmente um copolímero de enxerto com núcleo-casca.

10 A publicação US 2003/0187154 descreve composições de resina epóxi resistentes ao impacto contendo uma resina epóxi (A), um copolímero (B), por exemplo, uma borracha CTBN, um endurecedor latente (C) e produtos de reação contendo mais do que um grupo de carboxila per molécula.

15 Recentemente, foi observado que a adição de copolímeros em tribloco tendo pelo menos um bloco predominantemente composto de unidades de metacrilato de metila às composições de epóxi resulta em materiais de epóxi com resistência ao impacto melhorada; EP1290088.

20 O pedido de patente WO 03/063572 descreve materiais de termocura com resistência ao impacto melhorada, obtida de composições compreendendo uma resina endurecível, tipicamente resina epóxi, poliamida resultante da condensação de pelo menos um diácido e pelo menos uma diamina, e possivelmente um modificador de impacto selecionado de copolímeros SBM, BM e MBM.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

25 Agora foi surpreendentemente observado que a resistência de impacto dos materiais de epóxi é significativamente melhorada quando as composições contendo uma resina epóxi, um componente modificador de impacto, especialmente um copolímero de núcleo-casca ou um copolímero em bloco tendo pelo menos um bloco predominantemente composto de unidades de metacrilato de metila, juntamente com um endurecedor de

polioxialquilenoamina, são curadas para formar materiais de epóxi.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção desta maneira diz respeito às composições de resina epóxi compreendendo

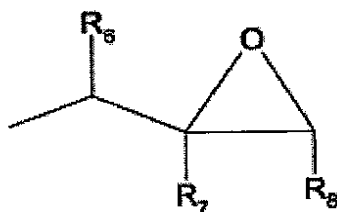
- 5 (a) uma resina epóxi líquida em temperatura ambiente tendo em média mais do que um grupo de 1,2-epóxido na molécula;
- (b) um sistema endurecedor-acelarador consistindo essencialmente de um endurecedor de polioxialquilenoamina (comercializado por Huntsman como endurecedor Jeffamine®);
- 10 (c) um modificador de impacto contendo pelo menos um de (C1) um copolímero em bloco tendo pelo menos um bloco predominantemente composto de metacrilato de metila ou um copolímero de núcleo-casca (C2).

RESINA EPÓXI

- 15 O termo “resina epóxi” é compreendido de significar qualquer composto orgânico tendo pelo menos dois grupos funcionais do tipo oxirano que podem ser polimerizados pela abertura de anel. O termo “resina epóxi” significa qualquer resina epóxi convencional que é líquida em temperatura ambiente (23 °C) ou em uma temperatura mais elevada. Estas resinas epóxi
- 20 podem ser monoméricas ou poliméricas, por um lado, alifáticas, cicloalifáticas, heterocíclicas ou aromáticas, por outro lado. Menção pode ser feita, como exemplos de tais resinas epóxi, de éter resorcinol diglicidílico, éter bisfenol A diglicidílico, triglicidil-p-amino-fenol, éter bromobisfenol F diglicidílico, o éter triglicidílico de m-amino-fenol,
- 25 tetraglicidilmetilenodianilina, o éter triglicidílico de (triidroxifenila)metano, éteres poliglicidílicos de fenol-formaldeído novolac, éteres poliglicidílicos de orto-cresol novolac e éteres tetraglicidílicos de tetrafenil-etano. Misturas de pelo menos duas destas resinas podem também ser usadas.

As resinas epóxi são, por exemplo, aquelas que contêm grupos

da fórmula A



em que R^6 e R^8 são cada qual um átomo de hidrogênio, em cujo caso R^7 é então um átomo de hidrogênio ou um grupo de metila, ou R^6 e R^8 juntos são $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ou $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, em cujo caso R^7 é então um
 5 átomo de hidrogênio, ligado diretamente aos átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre.

Exemplos, que podem ser mencionados, de tais resinas são ésteres poliglicídílicos e ésteres poli-(.beta.-metilglicídílico), que podem ser obtidos pela reação de um composto contendo dois ou mais grupos de ácido
 10 carboxílico per molécula com epicloroidrina, dicloroidrina glicerol ou .beta.-metilepicloroidrina na presença de um álcali. Tais ésteres poliglicídílicos podem ser derivados de ácidos policarboxílicos alifáticos, por exemplo, ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico ou ácido linoleico dimerizado ou
 15 trimerizado, de ácidos policarboxílicos cicloalifáticos, tais como ácido tetraidroftálico, ácido 4-metiltetraidroftálico, ácido hexaidroftálico e ácido 4-metil-hexaidroftálico, e de ácidos policarboxílicos aromáticos, tais como ácido ftálico, ácido isoftálico e ácido tereftálico.

Outros exemplos são éteres poliglicídílicos e éteres poli-
 20 (.beta.-metilglicídílico) que são obteníveis pela reação de um composto contendo pelo menos dois grupos de hidroxila alcoólicos e/ou fenólicos livres per molécula com a epicloroidrina correspondente sob condições alcalinas, ou na presença de um catalisador ácido, com subsequente tratamento com um álcali. Estes éteres podem ser preparados com poli-(epicloroidrina) de álcoois
 25 acíclicos, tais como etileno glicol, dietileno glicol e poli-(oxietileno) glicóis

superiores, propano-1,2-diol e poli-(oxipropileno) glicóis, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, poli-(oxitetrametileno) glicóis, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,4,6-triol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, pentaeritritol e sorbitol, de álcoois cicloalifáticos, tais como resorcitol, quinitol, bis-(4-hidroxicicloexil)-metano, 2,2-bis-(4-hidroxicicloexil)-propano e 1,1-bis-(hidroximetil)-cicloex-3-eno, e de álcoois tendo núcleos aromáticos, tais como N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-anilina e p,p'-bis-(2-hidroxi-etilamino)-difenilmetano. Eles podem além disso ser preparados de fenóis mononucleares, tais como resorcinol e hidroquinona, assim como fenóis polinucleares, tais como bis-(4-hidroxifenil)-metano, 4,4-di-hidroxidifenila, bis(4-hidroxifenil) sulfona, 1,1,2,2-tetraquis-(4-hidroxifenil)-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (de outra maneira conhecido como bisfenol A) e 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano, assim como novolacs formados de aldeídos, tais como formaldeído, acetaldeído, cloral e furfural, com fenóis, tais como o próprio fenol e fenol que é substituído no anel por átomos de cloro ou grupos de alquila tendo em cada caso até nove átomos de carbono, tais como 4-clorofenol, 2-metilfenol e 4-terc-butilfenol.

Os compostos de poli-(N-glicidil) incluem, por exemplo, isocianurato de triglicidila e derivados de N,N'-diglicidila de alquilenouréias cíclicas, tais como etilenouréia e 1,3-propilenouréia, e hidantoínas, tais como 5,5-dimetilhidantoína.

Os compostos de poli-(S-glicidil) são, por exemplo, os derivados de di-S-glicidila de ditióis, tais como etano-1,2-ditiol e éter de bis-(4-mercaptometilfenil).

Exemplos de resinas epóxi contendo grupos da fórmula A em que R^6 e R^8 juntos são um grupo de $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ são éter bis-(2,3-epoxiciclopentil), éter 2,3-epoxiciclopentil glicídico, 1,2-bis-(2,3-epoxiciclopentilóxi)-etano e 3,4-epoxicicloexilmetil 2',4'-epoxicicloexanocaboxilato que são menos preferíveis.

As resinas epóxi em que os grupos de 1,2-epóxido são ligados a diferentes tipos de heteroátomos, por exemplo, o derivado de N,N,O-triglicídila de 4-aminofenol, o éter glicídílico/éster glicídílico de ácido salicíclico ou ácido p-hidroxibenzóico, N-glicidil-N'-(2-glicidiloxipropil)-5,5-dimetilidantoína e 2-glicidilóxi-1,3-bis-(5,5-dimetil-1-glicidil-3-hidantoinil)-propano, são também adequados.

As resinas epóxi aromáticas, tais como éteres diglicídílicos de bisfenóis, são especificamente preferidas.

A resina epóxi (a) é vantajosamente empregada nas composições de acordo com a invenção em quantidades de 30 a 94,5 % em peso, preferivelmente de 45 a 84 % em peso e em particular de 60 % a 78,5 % em peso, com base na quantidade de componentes (a), (b) e (c).

POLIOXIALQUILENO AMINA

A Patente U.S. 4528308 descreve um agente de cura de resina epóxi que compreende uma mistura de um composto de imidazol e uma polioxialquilenopoliamina selecionada.

Quanto ao endurecedor tipo polioxialquilenamina (Jeffamine®), tais endurecedores são geralmente baseados em uma cadeia principal de poliéter composta de óxido de polipropileno, óxido de polietileno ou uma mistura destes por meio do qual o(s) grupo(s) de hidroxila terminal(is) é/são convertido(s) em uma amina. Preferivelmente, a funcionalidade de amina do endurecedor de polioxialquilenamina é pelo menos 2 de modo a formar uma diamina, triamina. Ditas polioxialquilenaminas são comercialmente disponíveis e incluem polioxipropilenotriamina (preferivelmente tendo um peso molecular médio de aproximadamente 440) e polioxipropilenodiamina (α -(2-aminometiletil)- ω -(2-aminometiletóxi)-poli[óxi(metil-1,2-etanodiil)], preferivelmente tendo um peso molecular médio de aproximadamente 230). Outros endurecedores adequados podem ser encontrados em Technical Bulletin of Huntsman: "The Jeffamine

Polyoxyalkylenamines”; Huntsman Corporation 2002 (1008-1002).

Além do endurecedor tipo Jeffamine®, outros endurecedores podem ser incluídos na composição de epóxi. Preferivelmente, tais outros endurecedores são endurecedores de amina. Por exemplo, eles podem ser isoforondiamina, diciandiamida, clortolurona e laromina, N-aminetilpiperazina, 5-amino-1,3,3-trimetil cicloexano-metanamina, etilenoamina, 2,2-dimetil-4,4-metilenobis-(cicloexil-amna) e adutos, quando eles forem obteníveis, por exemplo, pela reação de 5-amino-1,3,3-trimetil cicloexano-metanamina com resinas epóxi.

10 Acredita-se que o efeito benéfico da presença do Jeffamine sobre as propriedades da resina curada é especialmente evidente quando o Jeffamine for o endurecedor mais importante da mistura de endurecedor. Portanto, se o endurecedor tipo polioxialquilenamina (Jeffamine®) não for o único endurecedor, ele forma preferivelmente pelo menos 50 %, mais
15 preferivelmente pelo menos 65, 66, 67, 68, 69, 70 %, 75 % ou 80 % em peso, com base na quantidade de endurecedores. O endurecedor não Jeffamine pode ser uma amina cicloalifática semelhante àquela citada acima, ou um endurecedor de amina aromático, semelhante a diaminodifenilsulfona. Preferivelmente a amina da mistura de endurecedor não compreende
20 diciandiamida.

O endurecedor tipo polioxialquilenamina (Jeffamine®) (b) é vantajosamente empregado nas composições de acordo com a invenção em quantidades de 5 % a 70 % em peso, preferivelmente de 5 % a 60 % em peso e em particular de 5 % a 50 % em peso, com base na quantidade de
25 componentes (a), (b) e (c).

MODIFICADOR DE IMPACTO

Quando ao modificador de impacto preferido (c1), consiste essencialmente de copolímero em bloco tendo pelo menos um bloco predominantemente composto de metacrilato de metila, uma nova família de

copolímeros em bloco auto-agregação que são constituídos de três blocos de cadeias lineares covalentemente ligados um ao outro é preferivelmente usada. Dita família compreende S-B-M e os copolímeros de M-B-M-tribloco. Os S-B-M-triblocos são, em particular, constituídos de poliestireno (PS), 1,4-polibutadieno (PB) e poli(metilmetacrilato) (PMMA), sendo preferivelmente
5 sindiotático, enquanto os M-B-M-triblocos são copolímeros em bloco simétricos acrílicos puros constituídos de um bloco central de poli(butilacrilato) (PBA) e dois blocos laterais de poli(metilmetacrilato) (PMMA).

10 Quanto ao S-B-M tribloco, M é composto de monômeros de metacrilato de metila ou compreende pelo menos 50 % em massa de metacrilato de metila, preferivelmente pelo menos 75 % em massa de metacrilato de metila. Os outros monômeros que constituem o bloco M podem ser monômeros acrílicos ou não acrílicos e podem ou não podem ser reativos. O termo “monômero reativo” é compreendido de significar: um
15 grupo químico capaz de reagir com os grupos funcionais de oxirano das moléculas de epóxi ou com os grupos químicos dos endurecedores. Menção pode ser feita, como exemplos não limitativos de grupos funcionais reativos, de: grupos funcionais de oxirano, grupos funcionais de amina ou grupos
20 funcionais de carboxila. O monômero reativo pode ser ácido (met)acrílico ou qualquer outro monômero hidrolisável que resulte nestes ácidos. Menção pode ser feita, entre os outros monômeros que podem constituir o bloco M, como exemplos não limitativos, de metacrilato de glicidila ou metacrilato de terc-butila. M é vantajosamente composto de PMMA sindiotático em pelo
25 menos 60 %. O bloco M do tribloco S-B-M pode ser idêntico ou diferente.

A T_g de B é vantajosamente menos do que 0 °C, e preferivelmente menos do que -40 °C.

O monômero usado para sintetizar o bloco B elastomérico pode ser um dieno selecionado de butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-

butadieno, 1,3-pentadieno ou 2-fenil-1,3-butadieno. B é vantajosamente selecionado de poli(dienos), em particular poli(butadieno), poli(isopreno) e seus copolímeros aleatórios, ou de poli(dienos) parcial ou completamente hidrogenados. Uso é vantajosamente feito, entre os polibutadienos, daqueles
5 cm a Tg mais baixa, por exemplo, 1,4-polibutadieno com uma Tg (aproximadamente -90 °C) mais baixa do que aquela do 1,2-polibutadieno (aproximadamente 0 °C). Os blocos B podem também ser hidrogenados. Esta hidrogenação é realizada de acordo com as técnicas usuais.

O monômero usado para sintetizar o bloco B elastomérico
10 pode também ser um (met)acrilato de alquila. Os seguintes valores de Tg (entre colchetes seguindo o nome do acrilato) são obtidos: acrilato de etila (-24 °C), acrilato de butila (-54 °C), acrilato de 2-etilexila (-85 °C), acrilato de hidroxietila (-15 °C) e metacrilato de 2-etilexila (-10 °C). O acrilato de butila é vantajosamente usado. Os acrilatos são diferentes daqueles no bloco M de
15 modo a observar a condição de que B e M são incompatíveis.

Os blocos B são preferivelmente de modo predominante composto de 1,4-polibutadieno.

Os blocos B do tribloco S-B-M podem ser idênticos ou diferentes.

20 A Tg de S é vantajosamente maior do que 23 °C, e preferivelmente maior do que 50 °C. Menção pode ser feita, como exemplos de blocos S, daqueles que derivam de compostos vinilaromáticos, tais como estireno, α -metilestireno ou viniltolueno, e aqueles que derivam de ésteres alquílicos de ácido acrílico e/ou ácido metacrílico tendo de 1 a 18 átomos de
25 carbono na cadeia de alquila. No último caso, os acrilatos são diferentes daqueles do bloco M, de modo a observar a condição que S e M são incompatíveis.

O tribloco S-B-M possui uma massa molar média numérica que pode estar entre 10.000 g/mol e 500.000 g/mol, preferivelmente entre

20.000 e 200.000 g/mol. O tribloco S-B-M vantajosamente possui a seguinte composição, expresso como fração em massa, o total sendo 100 %:

M: entre 10 e 80 % e preferivelmente entre 10 e 70 %,

B: entre 2 e 80 % e preferivelmente entre 5 e 70 %, 5

S: entre 10 e 88 % e preferivelmente entre 15 e 85 %.

Os produtos Nanostrength® E20 e Nanostrength® E40 são representativos de copolímeros em tribloco do tipo S-B-M obtível da companhia Arkema, France.

Quanto ao tribloco M-B-M, M é composto de monômeros de metacrilato de metila ou compreende pelo menos 50 % em massa de metacrilato de metila, preferivelmente pelo menos 75 % em massa de metacrilato de metila. Os outros monômeros constituindo o bloco M pode se monômeros acrílicos ou não acrílicos e podem ou não podem ser reativos. O termo “monômero reativo” é entendido de significar: um grupo químico capaz de reagir com os grupos funcionais de oxirano das moléculas de epóxi ou com os grupos químicos dos endurecedores. Menção pode ser feita, como exemplos não limitativos de grupos funcionais reativos, de: grupos funcionais de oxirano, grupos funcionais de amina ou grupos funcionais de carboxila. O monômero reativo pode ser ácido (met)acrílico ou qualquer outro monômero hidrolisável resultante destes ácidos. Menção pode ser feita entre os outros monômeros que podem constituir o bloco M, como exemplos não limitativos, de metacrilato de glicidila ou metacrilato de terc-butila. M é vantajosamente composto de PMMA sindiotático em pelo menos 60 %. Os dois blocos M do tribloco M-B-M podem ser idênticos ou diferentes. Eles podem também ser diferentes em sua massa molar, mas compostos dos mesmos monômeros. 10 15 20 25

A T_g de B é vantajosamente menor do que 0 °C e preferivelmente menor do que -40 °C. O monômero usado para sintetizar o bloco B elastomérico pode ser dieno selecionado de butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno ou 2-fenil-1,3-butadieno. B é

vantajosamente selecionado de poli(dienos), em particular poli(butadieno), poli(isopreno) e seus copolímeros aleatórios, ou de poli(dienos) parcial ou completamente hidrogenados. Uso é vantajosamente feito, entre polibutadieno, daqueles com a Tg mais baixa, por exemplo, 1,4-polibutadieno com uma Tg (aproximadamente -90 °C) mais baixa do que aquela de 1,2-polibutadieno (aproximadamente 0 °C). Os blocos B podem também ser hidrogenados. A hidrogenação é realizada de acordo com as técnicas usuais.

O monômero usado para sintetizar o bloco B elastomérico pode também ser um alquil(met)acrilato. Os seguintes valores de Tg (entre colchetes seguindo o nome do acrilato) são obtidos: acrilato de etila (-24 °C), acrilato de butila (-54 °C), 2-etilexilacrilato (-85 °C), hidroxietilacrilato (-15 °C) e metacrilato de 2-etilexila (-10 °C). O acrilato de butila é vantajosamente usado. Os acrilatos são diferentes daqueles no bloco M de modo a observar a condição que B e M são incompatíveis.

Os blocos B são preferivelmente de forma predominante compostos de 1,4-polibutadieno.

O M-B-M-tribloco possui uma massa molar média numérica que pode estar entre 10000 g/mol e 500000 g/mol, preferivelmente entre 20000 e 200000 g/mol. O M-B-M-tribloco vantajosamente possui as seguintes composições com referência a M e B, expressas como fração em massa, o total sendo 100 %. M entre 10 e 80 % e preferivelmente entre 15 % e 70 %. B entre 90 % e 20 % e preferivelmente entre 85 % e 30 %.

Existe também copolímeros em tribloco M-A-M que são produzidos de 2 blocos laterais de PMMA que circundam um bloco central de acrilato de polibutila.

A designação Nanostrength M22 representa um copolímero em bloco do tipo M-A-M obtível da Arkema, France.

Os copolímeros em bloco usados nos materiais da presente invenção podem ser fabricados pela polimerização aniônica, por exemplo, de

acordo com os processos divulgados nos Pedidos de Patente EP 524.054 e EP 749.987.

De acordo com uma forma preferida da invenção, o modificador de impacto compreende pelo menos um copolímero em bloco S-B-M e M-B-M e pelo menos um polímero selecionado de cascas de núcleo (A), elastômeros funcionalizados, copolímeros em bloco SB e ATBN (Copolímero de Butadieno Acrilonitrila Terminado em Amina) e borrachas reativas de CTBN (Butadieno Acrilonitrila Terminado de Carboxila).

Quanto ao dibloco S-B, os blocos S e B são incompatíveis e eles são compostos dos mesmos monômeros e opcionalmente comonômeros como os blocos S e os blocos B do tribloco S-B-M. Os blocos S e B podem ser idênticos ou diferentes dos outros blocos S e B presentes nos outros copolímeros em bloco do modificador de impacto no material de termocura.

O dibloco S-B possui uma massa molar média numérica que pode estar entre 10.000 g/mol e 500.000 g/mol, preferivelmente entre 20.000 e 200.000 g/mol. O dibloco S-B é vantajosamente composto de uma fração em massa de B entre 5 e 95 % e preferivelmente entre 15 e 85 %.

Quanto ao copolímero de núcleo-casca (A), é fornecido na forma de partículas finas tendo um núcleo elastomérico e pelo menos uma casca termoplástica, o tamanho das partículas geralmente sendo menos do que 1 μm e vantajosamente entre 50 e 500 nm. Menção pode ser feita, como exemplos de núcleos, de homopolímeros de isopreno ou de butadieno, copolímeros de isopreno com no máximo 30 % molar de um monômero de vinila e copolímeros de butadieno com no máximo 30 % mol de um monômero de vinila. O monômero de vinila pode ser estireno, um alquilestireno, acrilonitrila ou um (met)acrilato de alquila. Uma outra família de núcleo é composta de homopolímeros de um (met)acrilato de alquila e copolímeros de um (met)acrilato de alquila com no máximo 30 % molar de um monômero de vinila. O (met)acrilato de alquila é vantajosamente acrilato

de butila. O monômero de vinila pode ser estireno, um alquilestireno, acrilonitrila, butadieno ou isopreno. O núcleo do copolímero (A) podem ser reticulado no total ou em parte. É suficiente adicionar pelo menos monômeros difuncionais durante a preparação do núcleo. Estes monômeros podem ser
5 selecionados de ésteres de poli(met)acrílico de polióis, tais como di(met)acrilato de butileno e trimetacrilato de trimetilolpropano. Outros monômeros difuncionais são, por exemplo, divinilbenzeno, trivinilbenzeno, acrilato de vinila e metacrilato de vinila. É também possível reticular o núcleo mediante a sua introdução, mediante enxertia ou como comonômero durante a
10 polimerização, monômeros funcionais insaturados, tais como anidridos de ácido carboxílico insaturados, ácidos carboxílicos insaturados e epóxidos insaturados. Menção pode ser feita, como exemplos, de anidrido maleico, ácido (met)acrílico e metacrilato de glicidila.

A casca ou cascas são homopolímeros de estireno, de um
15 alquilestireno ou de metacrilato de metila ou copolímeros compreendendo pelo menos 70 % mol de um destes monômeros acima e pelo menos um comonômero selecionado dos outros monômeros acima, acetato de vinila e acrilonitrila. A casca pode ser funcionalizada pela introdução nesse particular, mediante enxertia ou como comonômero durante a polimerização,
20 monômeros funcionais insaturados, tais como anidridos de ácido carboxílico insaturados, ácidos carboxílicos insaturados e epóxidos insaturados. Menção pode ser feita, como exemplos, de anidrido maleico, ácido (met)acrílico e metacrilato de glicidila. Menção pode ser feita, como exemplos, de copolímeros de núcleo-casca (A) tendo uma casca de poliestireno e
25 copolímeros de núcleo-casca (A) tendo uma casca PMMA. Também existe copolímeros de núcleo-casca (A) tendo duas cascas, uma produzida de poliestireno e a outra, por fora, feita de PMMA. Exemplos de copolímero (A) e seu processo de preparação são divulgados nas seguintes patentes: Patente U.S. nº 4.180.494, Patente U.S. nº 3.808.180, Patente U.S. nº 4.096.202,

Patente U.S. nº 4.260.693, Patente U.S. nº 3.287.443, Patente U.S. nº 3.657.391, Patente U.S. nº 4.299.928 e Patente U.S. nº 3.985.704.

O núcleo vantajosamente representa, em peso, de 70 a 90 % de (A) e a casca de 30 a 10 %.

5 Menção pode ser feita, como exemplo de copolímero (A), deste composto (i) de 75 a 80 partes de um núcleo compreendendo, em mol, pelo menos 93 % de butadieno, 5 % de estireno e 0,5 a 1 % de divinilbenzeno e (ii) de 25 a 20 partes de duas cascas essencialmente do mesmo peso, uma interna produzida de poliestireno e a outra externa produzida de PMMA.

10 Enquanto os copolímeros em bloco semelhantes a SBM quando introduzidos na resina epóxi permitem formar produtos de resina curados transparentes ou coloridos, a incorporação de polímeros de núcleo-casca tende a resultar em produtos de resina curados opacos. Portanto, para algumas aplicações e usos do produto curado, a incorporação de polímeros de
15 núcleo-casca em uma composição de resina não é sempre desejável.

 De acordo com uma segunda forma preferida da invenção, o modificador de impacto compreende pelo menos um copolímero em bloco S-B-M e pelo menos um copolímero em bloco S-B. O modificador de impacto vantajosamente compreende entre 5 e 80 % de dibloco S-B para
20 respectivamente de 95 a 20 % de tribloco S-B-M.

 De acordo com uma terceira forma preferida da invenção, o modificador de impacto compreende pelo menos um copolímero em bloco S-B-M e pelo menos um polímero de núcleo-casca (A). A proporção de núcleo-casca com respeito ao S-B-M pode estar entre 5 para 1 e 1 para 4 e
25 preferivelmente entre 3 para 1 e 1 para 2.

 De acordo com uma quarta forma preferida da invenção, o modificador de impacto compreende pelo menos um copolímero em bloco S-B-M e pelo menos uma borracha reativa ATBN ou CTBN. A proporção de borracha reativa com respeito ao S-B-M pode estar entre 5 para 1 e 1 para 4,

preferivelmente entre 3 para 1 e 1 para 2.

De acordo com uma forma vantajosa, uma parte do S-B-M pode ser substituída com um dibloco S-B. Esta parte pode ser até 70 % em peso do S-B-M.

5 Não será divergente do escopo da invenção substituir todo ou parte do tribloco S-B-M com um pentabloco M-S-B-S-M ou M-B-S-B-M. Ele pode ser preparado pela polimerização aniônica, como os di- ou triblocos mencionados acima, mas mediante o uso de um iniciador difuncional. A massa molar média numérica destes pentablocos está dentro das mesmas
10 faixas como aquelas dos triblocos S-B-M. A proporção dos dois blocos M juntos ou dos dois blocos B ou S juntos está dentro das mesmas faixas como as proporções de S, B e M no tribloco S-B-M.

O modificador de impacto consistindo essencialmente de um copolímero em bloco tendo pelo menos um bloco predominantemente
15 composto de metacrilato de metila, em particular o modificador de S-B-M-tribloco ou M-B-M-tribloco (c), é vantajosamente empregado nas composições de acordo com a invenção em quantidades de 0,5 a 20 % em peso, preferivelmente de 1 a 15 % em peso e em particular de 1,5 a 10 % em peso, com base na quantidade de componentes (a), (b) e (c).

20 OUTRAS FORMAS DE REALIZAÇÃO

As composições de acordo com a invenção preferivelmente contêm, per 100 partes em peso da composição, componentes (a) e (b) em quantidades de 70 a 99,5 partes em peso e componente (c) em quantidades de 0,5 a 30 partes em peso e mais preferivelmente componentes (a) e (b) em
25 quantidades de 80 a 99,5 partes em peso e componente (c) em quantidades de 0,5 a 20 partes em peso.

Preferivelmente, o teor de componente modificador de impacto, especialmente o componente de copolímero em bloco, deve ser limitado de modo a garantir a própria dissolução na resina epóxi e também

por razões de custo.

As composições da invenção podem ser preparadas mediante a mistura da resina epóxi, não ainda reticular, e o modificador de impacto usando um dispositivo de mistura convencional seguido pela adição do endurecedor tipo polioxialquilenamina. Alternativamente, o modificador de impacto pode ser misturado primeiro com o endurecedor tipo polioxialquilenamina e depois com a resina epóxi.

As composições de resina epóxi podem ser preparadas usando um reator agitado convencional. A resina epóxi é introduzida no reator e levada durante alguns minutos à uma temperatura suficiente para ficar fluida (140 °C). O modificador de impacto que compreende os copolímeros em bloco é subsequente adicionado e agitado em uma temperatura suficiente para ser fluido até que tenha completamente se dissolvido. O tempo de agitação depende da natureza do copolímero adicionado. Após três a cinco horas os copolímeros em bloco são dissolvidos em uma temperatura interna de 140 °C a 150 °C. O endurecedor é depois adicionado e a mistura é realizada durante mais 5 minutos em uma temperatura suficiente para ser fluida de modo a obter uma mistura homogênea. Estas misturas são subsequentemente fundidas e curadas em um molde.

As composições de acordo com a invenção podem também conter outros aditivos conhecidos geralmente empregados na técnica de materiais polimerizáveis. Exemplos de tais aditivos são cargas, pigmentos, tinturas, substâncias retardadores de chamas, antiestáticos, promotores de aderência, agentes de controle de fluxo, antioxidantes, estabilizantes de luz e fibras.

As composições de acordo com a invenção podem ser muito empregadas de uma forma geral para a produção de produtos curados e podem ser usadas na formulação adequada para o campo específico particular de uso, por exemplo, como composições de revestimento, tintas, composições

de compressão, resinas de imersão, resinas de fundição, resinas de impregnação, resinas de laminação, adesivos de 1 ou 2 componentes ou resinas de matriz. O uso no campo aeroespacial, cata-vento e equipamento de esportes como resinas de laminação, fusão quente, composição para o processo RTM, adesivos de 1 ou 2 componentes ou resinas de matriz é particularmente preferido.

EXEMPLOS

A não ser que mencionado de outra maneira, “%” é “% em peso” e “parte” é “parte em peso”.

10 As misturas mostradas nas seguintes Tabelas são preparadas como se segue:

100 partes em peso da resina epóxi é aquecida em 80 °C. Os endurecedores mencionados na Tabela são adicionados em temperatura ambiente sob agitação e no curso de 15 minutos cuidadosamente misturados. 0,2 % BYK A 525 (solução de um copolímero de um poliéster modificado por polissiloxano de metilalquila; agente de retirada de gás da BYK-Chemie, Germany) é adicionado e a mistura é desgaseificada sob vácuo.

Em temperatura ambiente as misturas despejáveis são dispostas em moldes pré-aquecidos a 80°C. Deve ser mencionado que os materiais SBM podem facilmente ser misturados nas polioxialquilenaminas (Jeffamines®) sob as mesmas condições. As composições são curadas como placas, tendo uma espessura de 4 mm de acordo com as programações de cura dados nas tabelas.

Métodos de medição usados nos exemplos:

Medição de resistência ao Impacto – Medição de K1C e G1c de acordo com ISO 13586

25 O coeficiente de intensidade de tensão crítica K1c é medido em temperatura ambiente (rt; 23 °C) nas amostras de curvatura de três pontos cortadas de acordo com o procedimento fornecido por Williams and Cawood (Polymer Testing, 9 (1990)). Os espécimes de teste são pré-marcados com uma serra de diamante. Uma fissura mais fina é produzida nas amostras, apertada

com grampo em um torno de bancada, usando uma gilete, a gilete sendo dada uma batida suave que leva à ruptura. Isto torna possível obter uma raiz de ruptura muito fina, similar à uma ruptura natural. A profundidade total do corte é medida usando um ampliador binocular.

- 5 Quanto mais elevado o valor de K_{Ic} de um material, tanto melhor é sua resistência ao início da ruptura. A resistência à propagação de ruptura pode melhor ser caracterizada pela resistência de fratura G_{Ic} .

Viscosidade:

- 10 A viscosidade é determinada usando um Epprecht Instruments EIC Visco Plot (cone C) ou um Brookfield CAP 2000 Viscosimeter (cone / Placa).

EXEMPLO 1

- 15 FER1 = resina formulada sem modificador de impacto, disponível comercialmente como XD4734 da Huntsman Advanced Materials. É uma resina epóxi formulada com base em composto de Bisfenol A-epóxi.

FER2 = resina formada de 95,1 partes em peso de resina formulada similar a XD4734 e 4,9 partes de SBM AFX E 20.

- 20 Endurecedor FJA1 = endurecedor formulado disponível da Huntsman como endurecedor XD-4741-S, que contém 50,3 % T-403 Jeffamine e 9,1 % amina cicloalifática.

Tabela 1

		Referência
FER1	-	100
FER2	100	-
FJA1	33	33
Propriedades da resina pura curada (4 mm) Cura: 4h/70°C		
<i>Teste de flexão (ISO 178)</i>		
Módulo de flexão (MPa)	3544 ± 174	3673 ± 83
Força de flexão (MPa)	117 ± 11	136 ± 8
Alongamento na força de flexão (%)	4,0 ± 0,7	4,7 ± 0,8
Força final (MPa)	117 ± 11	136 ± 8
Alongamento final (%)	4,0 ± 0,7	4,8 ± 0,8
<i>Teste de corte da mistura (ISO 13586)</i>		
Resistência de fratura K_{Ic} (MPa,m)	2,28 ± 0,14	1,08 ± 0,03
Energia de fratura G_{Ic} (J/m ²)	1239 ± 153	269 ± 17

A composição de acordo com o exemplo 1, contendo resina epóxi, copolímero SBM e endurecedor Jeffamine, fornece produtos de resina curada com Tg similar, mas propriedades de resistência muito melhores do que a mesma composição não contendo nenhum SBM.

- 5 A composição de acordo com o exemplo 1 possui propriedades de aderência muito boas e pode ser usada para formar adesivo estrutural para ligação de enrijecedores de lâminas enroladas.

EXEMPLOS de 2 a 20: COMPOSIÇÕES PARA PRODUTOS COMPÓSITOS

Os seguintes componentes são usados:

- 10 Epóxi:

ER1: resina epóxi de bisfenol A líquida tendo um peso molecular médio numérico < 700 g/mol

- 15 ER2: resina epóxi formulada: contém resina epóxi de bisfenol A líquida tendo um peso molecular médio numérico < 700 g/mol e 5 % em peso da resina epóxi de modificador de impacto de núcleo-casca. Esta resina é produzida de acordo com a EP 0 449 776, cujo conteúdo é aqui incorporado por referência.

Endurecedores:

A tabela abaixo mostra um resumo das características/propriedades com relação aos endurecedores testados.

20 Tabela 2

Endurecedor	AHEW	Amina	Função	Mw	Tipo químico
Polioxialquilenos amina (endurecedor Jeffamina®)					
D-230	60	Primária	2	230	Polioxipropilenodiamina
T-403	81	Primária	3	440	Polioxipropilenotriamina
HK-511	59,5	Primária	2	225	Óxido de 1,2-propileno/diamina de óxido de etileno
XTJ-568	57,6	Primária	2	204	Óxido de butileno/ diamina de óxido de etileno
XTJ-590	43,7	Primária	2	176	Óxido de 1,3-propilamina/diamina de óxido de etileno
Aminas Cicloalifáticas					
DCH-99	28,5	Primária	2	114	diaminocicloexano
PACM	52,5	Primária	2	210	bis-(p-aminocicloexil) metano
Laromin C260	60	Primária	2	238	3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiecicloexilmetano
Isoforona-diamina IPDA	42	Primária	2	170	5-amino-1,3,3-trimetilcicloexanometanoamina

AHEW = peso equivalente de hidrogênio de amina

A Fórmula de D-230 é como se segue:
 $\text{H}_2\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_n\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ com $n = 2$ a 3 , geralmente $2,6$, com um peso molecular médio de 230 .

5 Modificadores de impacto do copolímero em bloco:

SBM1: é um copolímero em tribloco S-B-M, comercialmente disponível como Nanostrength® SBM AFX E 20 (Arkema, France), em que S é poliestireno, B é polibutadieno e M é PMMA, tendo uma viscosidade de solução (mPas em tolueno a 10 %) de $7,5$.

10 MAM1: é um copolímero em tribloco M-A-M, comercialmente disponível como MBM AFX M 22 (Arkema, France), em que B é polibutilacrilato e M é PMMA, tendo uma viscosidade de solução (mPas em 10 % tolueno) de $8,4$.

Resultados

Tabela 3. Exemplos comparativos sem modificador de impacto

Comparativo	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
	Jeffamine D-230	Jeffamine T-403	Jeffamine HK-511	Jeffamine XTJ-568	Jeffamine XTJ-590	Dytec DCH-99	Amicure PACM	Laromin C260	IPDA
100 partes de ER1	33 partes	45 partes	33 partes	32 partes	24 partes	16 partes	29 partes	33 partes	23 partes
Ciclo de cura	4 h/ 60°C, depois 6h/ 80°C								
Viscosidade: mistura nova, REL 25°C									
	405 mPa.s	1120 mPa.s	395 mPa.s	325 mPa.s	370 mPa.s	890 mPa.s	1720 mPa.s	2060 mPa.s	1170 mPa.s
Propriedades de flexão (ISO 178)									
Módulo (MPa)	3082 ± 103	3042 ± 41	3034 ± 28	2971 ± 44	2595 ± 26	3027 ± 24	2546 ± 16	2716 ± 6	2892 ± 30
Força máxima (MPa)	125 ± 0,7	119± 1	119± 1,2	126 ± 0,9	107 ± 0,1	146± 12	119 ± 9	136 ± 0,1	143± 1,2
Alongamento na Ruptura (%)	8,9 ± 0,7	10,3 ± 0,8	8,8 ± 0,9	8,8 ± 0,8	9,9 ± 0,5	6,8 ± 1,7	7,9 ± 2,2	8,5 ± 0,3	8,5 ± 2,1
Força de corte na curvatura (ISO 13586)									
K1 c (MPa.m ⁻¹)	0,85 ± 0,05	0,95 ± 0,04	1,10 ± 0,04	0,78 ± 0,05	1,93 ± 0,04	0,61 ± 0,03	0,83 ± 0,06	0,69 ± 0,04	0,71 ± 1,0
G1c (J m ⁻²)	196 ± 21	250 ± 20	334 ± 26	175 ± 25	1206 ± 55	103 ± 11	228 ± 31	147 ± 18	147 ± 41

Tabela 4 Composições com SBM1 (5 %)

Tabela 4 Composições com SBMI (5 %)									
Exemplo	2	3	4	5	6	C10	C11	C12	C13
	Jeffamina D-230	Jeffamina T-403	Jeffamina HK-511	Jeffamina XTJ-568	Jeffamina XTJ-590	Dytec DCH-99	Amicure PACM	Laromin C260	IPDA
100 Partes ER1 (5% SBM AFX E20)	31 partes	42 partes	31 partes	30 partes	23 partes	15 partes	27 partes	31 partes	22 partes
Ciclo de cura	4 h/ 60°C, depois 6h/ 80°C					1h/ 80°C, depois 8h/ 140°C			
Viscosidade: mistura nova, REL 25°C									
		2080 mPa,s	780 mPa,s	820 mPa,s	630 mPa,s	2800 mPa,s	6560 mPa,s	4480 mPa,s	3200 mPa,s
Propriedades De flexão (ISO 178)									
Módulo (MPa)	2979 ± 32	2932 ± 25	2945 ± 114	2804 ± 13	2281 ± 16	2880 ± 22	2484 ± 46	2615 ± 35	2684 ± 24
Força Max (MPa)	114 ± 0,1	110 ± 0,1	108 ± 2,2	112 ± 0,5	95± 1	134 ± 8	113 ± 3	129± 1,8	127± 1
(%) alongamento na ruptura	11,2 ± 1,3	10,5 ± 0,7	12,4 ± 1,0	9,9 ± 1,1	12,5 ± 1,0	6,8 ± 1,5	8,2 ± 1,6	7,2 ± 0,3	7,8 ± 0,9
Força de corte na curvatura (ISO 13586)									
K1c (MPa.m ^{1/2})	2,75 ± 0,1	2,34± 0,04	2,87± 0,09	2,60 ± 0,2	2,14± 0,14	1,16± 0,04	1,09± 0,03	0,95± 0,03	1,18± 0,03
G1c (Jm ^{-3/2})	2131 ± 153	1571 ± 56	2353 ± 145	2035 ± 326	1698 ± 229	391 ± 24	399 ± 24	292 ± 19	434 ± 25

Tabela 5 Composições com copolímero em bloco MAM1 (5 %)

Tabela 3 Composições em copolímero em base M-22									
	7	8	9	10	11	C14	C15	C16	C17
	Jeffamina D-230	Jeffamina T-403	Jeffamina HK-511	Jeffamina XTJ-568	Jeffamina XTJ-590	Dytec DCH-99	Amicure PACM	Laromin C260	IPDA
100 Partes ER1 (5% SBM M-22)	31 partes	42 partes	31 partes	30 partes	23 partes	15 partes	27 partes	31 partes	22 partes
Ciclo de cura	4 h/ 60°C, depois 6h/ 80°C				1h/ 80°C, depois 8h/ 140°C				
Viscosidade: mistura nova, REL 25°C									
		3160 mPa,s	1150 mPa,s	1170 mPa,s	1050 mPa,s	3920 mPa,s	6320 mPa,s	7360 mPa,s	4520 mPa,s
Propriedades De flexão (ISO 178)									
Módulo (MPa)	3024 ± 66	2915 ± 31	2863 ± 82	2734 ± 39	2333 ± 29	2834 ± 33	2537 ± 53	2644 ± 44	2696 ± 32
Força máxima (MPa)	118± 1	113 ± 0,8	109± 1	114 ± 0,3	96 ± 0,5	138±2	119± 1	123 ± 9	130 ± 3
(%) alongamento na ruptura	10,8 ± 1,7	8,4 ± 1,7	12,7 ± 0,1	9,0 ± 0,6	8,3 ± 0,0	7,0 ± 0,5	7,9 ± 1,0	6,1 ± 0,9	7,1 ± 0,6
Força de corte na curvatura (ISO 13586)									
K1c (MPa.m ⁻¹)	2,31 ±0,1	2,02 ± 0,03	1,91 ±0,1	1,85 ± 0,2	2,24 ± 0,05	0,95 ± 0,03	0,96 ± 0,02	0,84 ± 0,02	1,01 ± 0,03
G1c (Jm ⁻²)	1481 ± 146	1173 ± 29	1071 ± 106	1066 ± 251	1806 ± 86	269 ± 18	304 ± 13	226 ± 10	320 ± 16

Tabela 6 Composições com núcleo-casca sem copolímero em bloco

	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	Jeffamina D-230	Jeffamina T-403	Jeffamina HK-511	Jeffamina XTJ-568	Jeffamina XTJ-590	Dytec DCH-99	Amicure PACM	Laromin C260	IPDA
100 Partes ER2 (5% núcleo envoltório)	30 partes	41 partes	30 partes	29 partes	22 partes	14 partes	26 partes	30 partes	21 partes
Ciclo de cura	4 h/ 60°C, depois 6h/ 80°C				1h/ 80°C, depois 8h/ 140°C				
Viscosidade: mistura nova, REL 25°C									
	700 mPa,s	1760 mPa,s	565 mPa,s	560 mPa,s	580 mPa,s	1800 mPa,s	3080 mPa,s	3480 mPa,s	2100 mPa,s
Propriedades De flexão (ISO 178)									
Módulo (MPa)	3048 ± 45	2962 ± 31	2910 ± 25	2826 ± 44	2533 ± 39	2980 ± 37	2570 ± 64	2624 ± 16	2856 ± 41
Força máxima (MPa)	115± 1	111	109± 1	116± 1	102± 1	142 ± 2	117 ± 4	126 ± 4	133 ± 2
(%) alongamento na ruptura	9,2 ± 1,0	9,6 ± 0,7	10,2 ± 1,4	10,6 ± 0,8	11,1 ± 0,7	7,4 ± 0,8	7,4 ± 1,4	7,4 ± 1,3	7,9 ± 1,0
Força de corte na curvatura (ISO 13586)									
K1c (MPa.m ^{1/2})	2,61 ± 0,03	2,23 ± 0,05	2,69 ± 0,10	2,26 ± 0,06	2,1 ± 0,06	0,93 ± 0,04	1,06 ± 0,03	0,91 ± 0,02	1,03 ± 0,09
G1c (Jm ²)	1877 ± 49	1414 ± 60	2098 ± 156	1519 ± 82	1463 ± 77	245 ± 24	365 ± 19	264 ± 12	311 ± 55

Debate dos resultados;

1. Com respeito ao módulo de flexão, força de flexão e alongamento de flexão;

Os resultados são muito similares com relação a estas propriedades entre todos os exemplos e comparativos.

2. Tg

Em nenhum dos casos investigados a Tg foi diminuída mediante a adição de modificador de impacto em mais do que 10 %. Tipicamente a diminuição da Tg está na faixa de 0 a 3 % quando se adiciona 5 % de SBM ou MAM, e pode ser de 5 a 10 % quando se adiciona enrijecedor de núcleo/casca.

3. Enrijecedor

As partículas de núcleo-casca devem ser dispersas na resina epóxi enquanto os copolímeros semelhantes a MAM, SBM etc são dissolvidos na resina epóxi de partida. Isto permite uma distribuição homogênea do copolímero enquanto as partículas podem se aglomerar após algum tempo, levando a uma distribuição heterogênea na matriz de resina que pode produzir produto que apresenta propriedades heterogêneas. É possível obter melhores valores de K1C e G1C com copolímeros, especialmente do tipo SBM. As composições de resina epóxi contendo partículas com cascas de núcleo podem apenas resultar em produtos opacos enquanto a composição contendo copolímeros pode resultar em produtos translúcidos ou transparentes. Portanto, as composições contendo copolímeros são preferidas. Preferivelmente, a composição de resina epóxi compreende:

(a) uma resina epóxi líquida em temperatura ambiente tendo em média mais do que um grupo de 1,2-epóxido na molécula;

(b) um sistema endurecedor-acelerador consistindo essencialmente de um endurecedor tipo polioxiálquilenoamina;

(c) um modificador de impacto contendo pelo menos um de:

um copolímero em bloco tendo pelo menos um bloco predominantemente composto de metacrilato de metila.

5 A melhora na resistência de G1C quando se adiciona 5 % dos modificadores de impacto reivindicados é tipicamente na faixa de 500 a 1200 % para as composições contendo endurecedores Jeffamine®. A resistência é a mais elevada quando a composição contém um polioxialquilenos amina e copolímero em bloco SBM.

4. Resistência: K1c e GC

Tabela 7:

Força de corte na curvatura K1 C				
JA:	ER1	ER2 (núcleo envoltório)	ER1 + 5% SBM1	ER1 + 5% MAM1
D-230	0,85	2,61	2,75	2,31
T-403	0,95	2,23	2,34	2,02
HK-511	1,1	2,69	2,87	1,91
XTJ-568	0,78	2,26	2,6	1,85
XTJ-590	1,93	2,1	2,14	2,24
Acomparação:				
DCH-99	0,61	0,93	1,16	0,95
PACM	0,83	1,06	1,09	0,96
Laromin C260	0,69	0,91	0,95	0,84
IPDA	0,71	1,03	1,18	1,01
Força de corte na curvatura G1c				
JA:	ER1	ER2 (com núcleo envoltório)	ER1 + 5% SBM1	ER1 + 5% MAM1
D-230	196	1877	2131	1481
T-403	250	1414	1571	1173
HK-511	334	2098	2353	1071
XTJ-568	175	1519	2035	1066
XTJ-590	1206	1463	1698	1806
Acomparação:				
DCH-99	103	245	391	269
PACM	228	365	399	304
Laromin C260	147	264	292	226
IPDA	147	311	434	320

10 A resistência da resina curada é aumentada quando um modificador de impacto (agente enrijecedor) está presente na composição.

Para cada amina, exceto XTJ 590, este aumento de resistência é o mais elevado com o copolímero em bloco SBM1, depois com núcleo-casca então com MAM1.

O comportamento das composições contendo polioxialquilenos amina XTJ-590 é diferente do que os outros quando XTJ 590 fornece uma resistência elevada mesmo sem qualquer agente enrijecedor presente na composição. Este endurecedor reage muito rápido com resinas epóxi que é limitativo da vigência de atividade. Isto restringe o uso de várias aplicações onde um tempo de abertura mais longo é requerido.

Quando se compara a influência de 5 % de modificador de impacto aos sistemas amina/epóxi padrão a melhora na resistência de G1C está na faixa de 200 a 400 %.

No entanto, o aumento de resistência de resinas curadas produzidas de composições de resina epóxi contendo modificadores de impacto é dramaticamente aumentado para composições contendo endurecedores de Jeffamine®, o que não era esperado.

OUTROS EXEMPLOS

Os seguintes produtos são usados:

ER1: resina epóxi de bisfenol A líquida tendo um peso molecular médio numérico < 700 g/mol

ERcomparação: resina epóxi: é um éter bisfenol A diglicídico (BADGE) com uma massa molar de 383 g/mol, com um número médio de grupos de hidroxila por um grupo de epóxi de $n = 0,075$, vendido pela companhia Huntsman Company sob a referência comercial LY556.

JA1: polioxipropilenodiamina tendo um peso molecular médio de aproximadamente 230

JA2: composição endurecedora com base em 72 % de polioxipropilenodiamina tendo um peso molecular médio de aproximadamente 230, 19 % de isoforondiamina e 9 % de 2,2-dimetil-4,4-metilenobis(cicloexilamina)

A3: composição endurecedora com base em 26 % de dicianidamida, 13 % de clortolurona e 61 % de uma resina bisfenol A com 5,1

a 5,8 val de epóxido /kg)

Acomparação: 4,4'-metilenobis-(3-cloro-2,6-dietilanilina), vendido pela companhia Lonza sob a referência comercial LONZACURE M-CDEA

5 SBM1: é um copolímero em tribloco S-B-M, comercialmente disponível como SBM AFX E 40 (Arkema, France), em que S é poliestireno, B é polibutadieno e M é PMMA, tendo uma viscosidade de solução (mPas em tolueno a 10 %) de 4,1.

10 SBM2: é um copolímero em tribloco S-B-M, comercialmente disponível como SBM AFX E 20 (Arkema, France), em que S é poliestireno, B é polibutadieno e M é PMMA, tendo uma viscosidade de solução (mPas em tolueno a 10 %) de 7,5.

15 MAM1: é um copolímero em tribloco M-A-M, comercialmente disponível como MBM AFX M 22 (Arkema, France), em que A é polibutilacrilato e M é PMMA, tendo uma viscosidade de solução (mPas em tolueno a 10 %) de 8,4.

20 SBM1 comparação: é um copolímero em tribloco S-B-M, em que S é poliestireno, B é polibutadieno e M é PMMA, compreendendo 22 % como fração em massa de poliestireno, 9 % como fração em massa de polibutadieno e 69 % em massa de poli(metacrilato de metila), obtido pela polimerização aniônica sucessivamente de um bloco de poliestireno com uma massa molar média numérica de 27.000 g/mol, de um bloco de polibutadieno com uma massa de 11.000 g/mol e de um bloco de poli(metacrilato de metila) com uma massa molar média numérica de 84.000 g/mol. Este produto
25 apresenta três transições vítreas, uma de -90 °C, uma outra de 95 °C e uma terceira de 130 °C.

SBM2 comparação: é um copolímero em tribloco S-B-M, em que S é poliestireno, B é polibutadieno e M é PMMA, compreendendo 12 % como fração em massa de poliestireno, 18 % como fração em massa de

polibutadieno e 70 % em massa de poli(metacrilato de metila), obtido pela polimerização aniônica sucessivamente de um bloco de poliestireno com uma massa molar média numérica de 14.000 g/mol, de um bloco de polibutadieno com uma massa de 22.000 g/mol e de um bloco de poli(metacrilato de metila) com uma massa molar média numérica de 85.000 g/mol. Este produto apresenta três transições vítreas, uma de -90 °C, uma outra de 95 °C e uma terceira de 130 °C.

Preparação das composições (Preparação de uma solução a 10 %)

Mistura do SBM na resina epóxi

Em um reator equipado com condensador de refluxo e agitador são colocados 450 g de ER1. Sob agitação 50 g de SBM2 são adicionados durante 10 minutos. Esta mistura é aquecida para uma temperatura interna de 140 °C a 150 °C. Nesta temperatura dissolução lenta do SBM2 é observada. O SBM2 é completamente dissolvido dentro de três a cinco horas em uma temperatura interna de 140 °C a 150 °C.

A solução ligeiramente turva é descarregada em 130 °C a 140 °C.

A solução é depois esfriada para a temperatura ambiente.

Nos meios análogos a preparação de uma solução e soluções a 5 % de SBM1 é realizada.

As viscosidades Brookfield das misturas são dadas na Tabela 7.

Tabela 7:

viscosidade relativa	ER1 / SBM2 90 / 10	ER1 / SBM2 95 / 5
At 25°C	44160 mPas	15680 mPas
At 40°C	8320 mPas	2120 mPas

Mistura de SBM em um endurecedor Jeffamine

375 g de JA1 são colocados em um reator equipado com condensador de refluxo, o termômetro e agitador.

Em temperatura ambiente 125 g de SBM2 são adicionados. A

solução branca leitosa é aquecida. Após 35 minutos em uma temperatura interna de 107 °C se origina uma solução translúcida. Esta solução é agitada durante mais duas a três horas em 110 °C a 120 °C. A mistura é descarregada em 110 °C.

5 As misturas mostradas nas seguintes Tabelas são preparadas como se segue:

100 partes em peso da resina epóxi são aquecidas à 80 °C. Os endurecedores mencionados na Tabela são adicionados em temperatura ambiente sob agitação e no curso de 15 minutos cuidadosamente misturados. 0,2 % BYK A 525 (solução de um copolímero de um poliéster modificado por polissiloxano de metilalquila; agente de desgaseificação de BYK-Chemie, Germany) é adicionado e a mistura é desgaseificada sob vácuo.

15 Em temperatura ambiente as misturas despejáveis são dispostas em moldes pré-aquecidos a 80 °C. Deve ser mencionado que os materiais de SBM podem facilmente ser misturados nas polioxialquilenaminas (Jeffamines®) sob as mesmas condições. As composições são curadas como placas, tendo uma espessura de 4 mm de acordo com as programações de cura dados nas tabelas, cf. exemplo C.

Tabela 8:

	exemplos 4-5 da EP 1290088	A	B	C
SBM2 (5% em ER1) [partes]		100		
SBM2 (10% em ER1) [partes]			100	
ER1 [partes]				100
JA1 [partes]		30	30	
SBM2 (14% em JA1) [partes]				39
ERcomparação [partes]	72			
Acomparação [partes]	36			
SBM1 ou SBM2 comparação [partes]	12			
Viscosidade em 25 °C [mPas]*		840	1480	1020
Coefficiente de tensão interna crítica K1c [MPaVm]	0,77-0,88	3,44±0,4	3,1±0,4	3,0
Resistência de fratura G1c [J/m ²]		3527±770	2600+626	2474
programação de cura		4h / 60°C + 6 h80°C		

Tabela 9:

	D	E
SBM1 (5% in ER1)	100	
SBM1 (10% in ER1)		100
JA1	30	30
viscosidade em 25 °C [mPas]*	920	1880
coef. Int. de tensão crit., K1c [MPaVm]	2,9±0,03	3,1±0,05
resistência de fratura G1c [J/m ²]	2209±43	2647 + 78
programação de cura	4h/60°C + 6h/80°C	

Tabela 10:

	F	G
MAM1 (5% in ER1)	100	
MAM1 (10% in ER1)		100
JA1	30	30
viscosidade em 25 °C [mPas]*	1600	3680
coef. Int. de tensão crit., K1c [Mos-N/1m]	2,2 ± 0,1	2,2 ± 0,1
Resistência de fratura G1c [J/m ²]	1256 ± 70	1511 + 83
Programação de cura	4h/60°C + 6h/80°C	

Tabela 11:

	H	I
SBM2 (5% in ER1)	100	
SBM2 (10% in ER1)		100
JA2	30	30
viscosidade em 25 °C [mPas]*	520	1000
coef. Int. de tensão crit., K1c [MPaVm]	2,8 ± 0,1	2,6 ± 0,1
Resistência de fratura G1c [J/m ²]	2285 ± 140	2294 + 117
programação de cura	5h/100°C	

Tabela 12:

	J	K
SBM2 (5% in ER1)	100	
SBM2 (10% in ER1)		100
A3	22	22
JA1	12	12
viscosidade em 25 °C [mPas]*	8000	14720
coef. Int. de tensão crit., K1c [MPaVm]	1,5 ± 0,1	2,0 ± 0,0
Resistência de fratura G1c [J/m ²]	587 ± 54	1048 + 43
programação de cura	24h/rt + 10H/90°C	

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de resina epóxi caracterizada pelo fato de que compreende:

(a) uma resina epóxi líquida a temperatura ambiente tendo em média mais de um grupo 1,2-epóxido na molécula;

(b) um sistema endurecedor-acelerador que consiste essencialmente em um endurecedor de tipo de polioxialquilenamina;

(c) um modificador de impacto que contém pelo menos um de:

(c1): um copolímero em bloco que têm pelo menos um bloco predominantemente composto de metacrilato de metila ou

(c2); um copolímero de núcleo-casca.

2. Composição de resina epóxi de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que (a) é uma resina epóxi aromática, preferivelmente um éter diglicidílico de um bisfenol.

3. Composição de resina epóxi de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que (b) é um polioxipropilenotriamina ou um polioxipropilenodiamina.

4. Composição de resina epóxi de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que além do endurecedor (b), um endurecedor de tipo de amina diferente de (b) está presente.

5. Composição de resina epóxi de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que (c1) é um copolímero em tribloco S-B-M ou tribloco M-B-M.

6. Composição de resina epóxi de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que (a) é empregada em quantidades de 30 a 94,5% em peso, preferivelmente 45 a 84% em peso e em particular 60 a 78,5% em peso, baseado na quantidade de componentes (a), (b) e (c).

7. Composição de resina epóxi de acordo com qualquer uma

das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que (b) é empregado em quantidades de 5 a 50% em peso, preferivelmente 5 a 40% em peso e em particular 5 a 30% em peso, baseado na quantidade de componentes (a), (b) e (c).

5 8. Composição de resina epóxi de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que (c) é empregado em quantidades de 0,5 a 20% em peso, preferivelmente 1 a 15% em peso e em particular 1,5 a 10% em peso, baseado na quantidade de componentes (a), (b) e (c).

10 9. Composição de resina epóxi de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que, por 100 partes em peso da composição de (a), (b) e (c), os componentes (a) e (b) estão presentes em quantidades de 70-99,5 partes em peso e o componente (c) em quantidades de 0,5-30 partes em peso e mais preferivelmente os componentes
15 (a) e (b) estão presentes em quantidades de 80-99,5 partes em peso e o componente (c) em quantidades de 0,5-20 partes em peso.

 10. Composição de resina epóxi de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que compreende adicionalmente um aditivo selecionado do grupo que inclui cargas,
20 pigmentos, corantes, substâncias retardantes de chama, antistáticos, promotores de adesão, agentes de controle de fluxo, antioxidantes, estabilizadores à luz e fibras.

 11. Método de preparação de uma composição de resina epóxi como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo
25 fato de que compreende ou misturar a resina epóxi (a) e o modificador de impacto (b) seguido por adicionar o endurecedor de tipo polioxialquilenoamina (c) ou misturar o modificador de impacto (b) primeiro com o endurecedor de tipo de polioxialquilenoamina (c) e então com a resina epóxi (a).

12. Uso de uma composição de resina epóxi como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que é como uma composição de revestimento, tinta, composição de moldagem, resina de imersão, resina de vazamento, resina de impregnação, resina laminação, resina termorreversível, composição para o processo RTM, adesivo de 1 ou 2 componentes ou matriz.
- 5

RESUMO

“COMPOSIÇÃO DE RESINA EPÓXI, MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE
UMA COMPOSIÇÃO DE RESINA EPÓXI E USO DE UMA RESINA
EPÓXI”

5 A presente invenção se refere relaciona a composições de
resina epóxi compreendendo uma resina epóxi, um copolímero em bloco que
tem pelo menos um bloco predominantemente composto de unidades de
metacrilato de metila ou um componente de núcleo e casca e um endurecedor
do tipo de polioxialquilenamina. Os materiais epóxi curados a partir destas
10 composições têm alta resistência ao impacto.